

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-114571

(43)Date of publication of application : 07.05.1996

(51)Int.Cl. G01N 27/409

(21)Application number : 06-249049

(71)Applicant : NIPPONDENSO CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1994

(72)Inventor : SUGIYAMA TOMIO

SAITO TOSHITAKA

NOMURA SATORU

SANO HIROMI

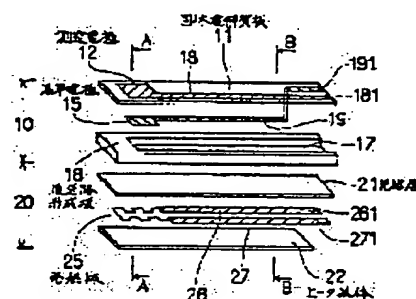
SUZUKI MASATOSHI

(54) MANUFACTURE OF OXYGEN SENSOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a manufacturing method for an oxygen sensor by which the coupling characteristic between a solid electrolyte plate and an aeration path formation plate is improved so as to avoid the crack of the aeration path formation plate.

CONSTITUTION: A solid electrolyte plate 11 having a measurement electrode 12 and a standard electrode 15 on its front and back surfaces and an aeration path formation plate 16 for conducting atmospheric air as standard gas to the standard electrode 15 are fired to be coupled unitedly. An unburnt zirconia green sheet being the precursor of the solid electrolyte 11 and an unburnt alumina green sheet being the precursor of the aeration path formation plate 16 are laminated and fired. The materials of the unburnt zirconia green sheet and the unburnt alumina green sheet are set so that the thermal contraction factor difference between the burnt zirconia green sheet and the burnt alumina green sheet produced during their cooling process stays within 0.2%. To be concrete, the zirconia green sheet is composed of partially stabilized ZrO_2 to which approximately 5mol% to approximately 7mol% of Y_2O_3 is added, and the alumina green sheet is composed of 100% of Al_2O_3 .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

使用後返却願います

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-114571

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 27/409

G 0 1 N 27/ 58

B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-249049

(22) 出願日 平成6年(1994)10月14日

(71) 出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 杉山 富夫

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(72) 発明者 斎藤 利孝

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(72) 発明者 野村 悟

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(74) 代理人 弁理士 磯水 裕彦

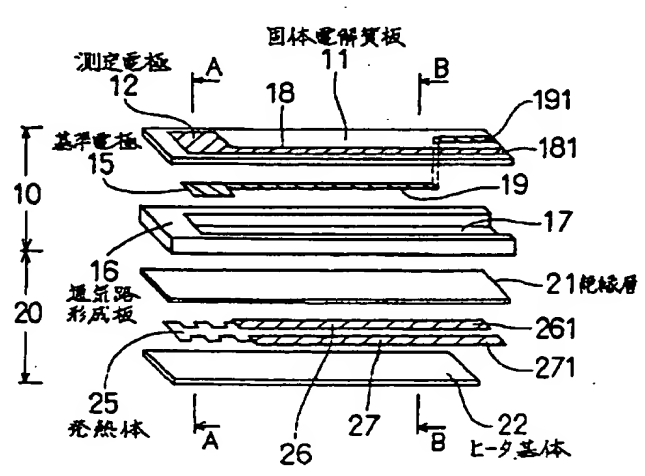
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素センサの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 固体電解質板と通気路形成板との接合性を向上して、該通気路形成板の割れを回避した酸素センサの製造方法を提供すること。

【構成】 測定電極12と基準電極15とを表裏面に有する固体電解質板11と、該基準電極15に基準ガスとしての大気を導くための通気路形成板16とを焼成により一体的に接合する。固体電解質11の前駆体である未焼成ジルコニア生シートと、通気路形成板16の前駆体である未焼成アルミナ生シートとを積層焼成し、そして冷却する冷却過程で発生する焼成済ジルコニアシートと焼成済アルミナシートとの熱収縮率差が0.2%以内となるように、未焼成ジルコニア生シート及び未焼成アルミナ生シートの材料を設定する。具体的には該ジルコニア生シートは約5モル%乃至約7モル%のY₂O₃添加の部分安定化ZrO₂で構成し、アルミナ生シートはAl₂O₃100%で構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 被測定ガスに晒される測定電極及び基準ガスに晒される基準電極を有するジルコニア系固体電解質と、該固体電解質の前記基準電極に基準ガスを導く、アルミナを主体とするダクト手段とを積層した状態で一体焼成してなる酸素センサの製造方法であって、前記固体電解質の前駆体である未焼成固体電解質と前記ダクト手段の前駆体である未焼成ダクト手段とを焼成後に冷却する冷却過程において発生する、焼成済固体電解質と焼成済ダクト手段との熱収縮率差を0.2%以内に設定したことを特徴とする酸素センサの製造方法。

【請求項2】 被測定ガスに晒される測定電極及び基準ガスに晒される基準電極を有するジルコニア系固体電解質と、該固体電解質の前記基準電極に基準ガスを導く、アルミナを主体とするダクト手段とを積層した状態で一体焼成してなる酸素センサの製造方法であって、前記固体電解質の前駆体である未焼成固体電解質を焼成後に冷却する冷却過程において焼成済固体電解質の結晶相が正方晶相から単斜晶相に相変態を招来するものであり、前記未焼成固体電解質と前記ダクト手段の前駆体である未焼成ダクト手段とを焼成後に冷却する冷却過程において発生する、該冷却過程における前記相変態発生温度までの、前記焼成固体電解質と焼成ダクト手段との熱収縮率差を0.2%以内に設定したことを特徴とする酸素センサの製造方法。

【請求項3】 前記未焼成固体電解質は約5モル%乃至約7モル%のイットリア及び残部ジルコニアからなり、前記未焼成ダクト手段はアルミナからなることを特徴とする請求項1又は2記載の酸素センサの製造方法。

【請求項4】 前記未焼成固体電解質は、許容範囲として10重量%までのアルミナを含有していることを特徴とする請求項1乃至3何れか一つに記載の酸素センサの製造方法。

【請求項5】 前記未焼成固体電解質はシート状であって、該固体電解質シートは50 μ m乃至400 μ mの厚みを有し、且つ前記未焼成ダクト手段はシート状であって、該未焼成ダクト手段シートは前記固体電解質シートの少なくとも4倍の厚みを有していることを特徴とする請求項1乃至4何れか一つに記載の酸素センサの製造方法。

【請求項6】 前記未焼成ダクト手段は、許容範囲として12重量%までのジルコニア単体又はイットリア添加の部分安定化ジルコニアを含有していることを特徴とする請求項4記載の酸素センサの製造方法。

【請求項7】 前記未焼成固体電解質は平均粒径が2.0 μ m以下のジルコニアを含有しており、前記未焼成ダクト手段は平均粒径が1.6 μ m未満のアルミナを含有していることを特徴とする請求項1乃至6何れか一つに記載の酸素センサの製造方法。

【請求項8】 前記未焼成固体電解質と前記未焼成ダク

ト手段との積層状態での焼成温度は1300 $^{\circ}$ C乃至1600 $^{\circ}$ Cであること特徴とする請求項1乃至7何れか一つに記載の酸素センサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は酸素センサの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、この種の酸素センサとして特開昭61-108957号公報に開示されたものがある。これは測定電極と基準電極とを有するセンサ用固体電解質板と、該固体電解質の内、基準電極が形成された側の表面に接合されたダクト形成用固体電解質板とを有し、該ダクト形成用固体電解質板によって例えば大気のような基準ガスをセンサ用固体電解質板の基準電極に導く構成である。

【0003】 かかる酸素センサによれば、センサ用固体電解質板とダクト形成用固体電解質板とが同様な固体電解質材料から構成されているため、両固体電解質板の接合性は良好である。しかし、センサとして機能しないダクトにまでも固体電解質材料を用いることはコスト的な面で難点を有する。一方、ダクトをアルミナとジルコニアとから構成して該アルミナとジルコニアとの重量比を0.5乃至3即ちジルコニアを約66重量%乃至25重量%とすることによって、ダクト自体を応力緩和層として機能させ、該ダクトとセンサ用固体電解質板との接合性を良好にできるとする提案が特開昭61-172054号公報に開示されている。

【0004】 しかし、この特開昭61-172054号公報に開示された酸素センサにおいては、本発明者らの実験によれば、センサ用固体電解質板とダクトとの接合部において該ダクトに割れが発生し、この割れが原因となってセンサ用固体電解質板とダクトとが剥離するという問題があることが分かった。本発明者らは、かかる問題について鋭意研究したところ、固体電解質板とダクトとを焼成後、冷却する冷却過程における両者の熱収縮率差がダクト割れ発生の最大の要因であることを発見し、本発明を完成したものである。

【0005】 即ち、本発明は、固体電解質とダクトとを焼成後、冷却する冷却過程における両者の熱収縮率差を所定範囲に設定することで、該冷却過程でのダクト割れの発生を回避しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 請求項1の発明は、被測定ガスに晒される測定電極及び基準ガスに晒される基準電極を有するジルコニア系固体電解質と、該固体電解質の前記基準電極に基準ガスを導く、アルミナを主体とするダクト手段とを積層した状態で一体焼成してなる酸素センサの製造方法であって、前記固体電解質の前駆体である未焼成固体電解質と前記ダクト手段の前駆体である

未焼成ダクト手段とを焼成後に冷却する冷却過程において発生する、焼成済固体電解質と焼成済ダクト手段との熱収縮率差を0.2%以内に設定したという技術的手段を採用するものである。

【0007】請求項2の発明は、被測定ガスに晒される測定電極及び基準ガスに晒される基準電極を有するジルコニア系固体電解質と、該固体電解質の前記基準電極に基準ガスを導く、アルミナを主体とするダクト手段とを積層した状態で一体焼成してなる酸素センサの製造方法であって、前記固体電解質の前駆体である未焼成固体電解質を焼成後に冷却する冷却過程において焼成済固体電解質の結晶相がテトラゴナル相から単斜晶相に相変態を招来するものであり、前記未焼成固体電解質と前記ダクト手段の前駆体である未焼成ダクト手段とを焼成後に冷却する冷却過程において発生する、該冷却過程における前記相変態発生温度までの、前記焼成固体電解質と焼成ダクト手段との熱収縮率差を0.2%以内に設定したという技術的手段を採用するものである。

【0008】請求項3の発明は、請求項1又は2において、前記未焼成固体電解質は約5モル%乃至約7モル%のイットリア及び残部ジルコニアからなり、前記未焼成ダクト手段はアルミナからなるという技術的手段を採用するものである。請求項4の発明は、請求項1乃至3何れか一つにおいて、前記未焼成固体電解質は、許容範囲として10重量%までのアルミナを含有しているという技術的手段を採用するものである。

【0009】請求項5の発明は、請求項1乃至4何れか一つにおいて、前記未焼成固体電解質はシート状であって、該固体電解質シートは50 μ m乃至400 μ mの厚みを有し、且つ前記未焼成ダクト手段はシート状であって、該未焼成ダクト手段シートは前記固体電解質シートの少なくとも4倍の厚みを有しているという技術的手段を採用するものである。

【0010】請求項6の発明は、請求項4において、前記未焼成ダクト手段は、許容範囲として12重量%までのジルコニア単体又はイットリア添加の部分安定化ジルコニアを含有しているという技術的手段を採用するものである。請求項7の発明は、請求項1乃至6何れか一つにおいて、前記未焼成固体電解質は平均粒径が2未満以下のジルコニアを含有しており、前記未焼成ダクト手段は1.6 μ m以下のアルミナを含有しているという技術的手段を採用するものである。

【0011】請求項8の発明は、請求項1乃至7何れか一つにおいて、前記未焼成固体電解質と前記未焼成ダクト手段との積層状態での焼成温度は1300℃乃至1600℃であることという技術的手段を採用するものである。ここにおいて、請求項1及び2によれば、焼成済固体電解質と焼成済ダクト手段との冷却過程における熱収縮率差を0.2%以内に設定している。これは、図6Aに基づくものである。即ち、図6Aは、図6Bの如く、

アルミナ(Al₂O₃)100%からなる凹部形状の未焼成ダクト板にジルコニア(ZrO₂)／イットリア(Y₂O₃)の組成からなる部分安定化ジルコニアからなる未焼成固体電解質板を積層して焼成した場合において、該図6Bのように固体電解質板とダクト板との接合部におけるダクト板部分に発生する割れの発生率が、これら固体電解質板とダクト板との焼成後の冷却過程における熱収縮率差によってどのように変化するかを示したものである。図6Aは各試験品20個のデータを示してある。図6Aの縦軸は割れ発生率(%)を、横軸は焼成後に冷却する冷却過程の熱収縮率差(%)を各々表している。なお、この図6Aには、ダクト板の強度を300MPa及び550MPaに設定した場合の例が示してある。ダクト板の強度300MPaはセンサとしての使用上の限界値であり、ダクト板の強度550MPaは本発明者らが製造し得る最も高い強度の限界値であって、かかるダクト板の強度調整は、ダクト板を構成するアルミナの粒子の大きさ、焼成温度、添加剤の種類等の製造条件、ダクト板の厚みを厚くする等の寸法上の条件等、従来一般的な手法によって達成できるものである。

【0012】図6Aから理解される如く、熱収縮率が0.2%を境にして急激に割れ発生率が上昇している。なお、ダクト板の強度550MPaにおいては、0.2%を越えても割れ発生率が強度300MPaに比較して低いが、後述するように、強度を上げるために例えばアルミナ粒子の粒径を小さくすると、製造段階での粉体操作が困難となるため実用的ではなく、従ってダクト板の強度550MPaのものも熱収縮率0.2%を越えた領域は限界域である。

【0013】なお、図6Aにおいて、横軸の熱収縮率差0.1及び0.2のポイントは、固体電解質板のジルコニアに固溶させるイットリアのモル%にリンクしており、後述するように、例えば熱収縮率差0.1はイットリアが約6モル%、0.2はイットリアが約7モル%である。固体電解質板とアルミナ100%のダクト板との焼成冷却時の冷却過程での熱収縮率変化を示したのが、図4である。図4は縦軸に固体電解質板とダクト板との焼成後の冷却過程の熱収縮率差を、横軸に焼成温度を各々示している。

【0014】この図4から理解される如く、ダクト板を構成するアルミナは焼成温度の1500℃のポイントから冷却して100℃に到るまでは直線的に熱収縮をする。これに対して、固体電解質板を構成するジルコニアは1500℃の焼成温度ポイントから冷却されるに従ってアルミナの熱収縮率線図から次第に離れ、約600℃のポイントでアルミナの熱収縮率との差が最大となり、約600℃を下回ったポイントでアルミナの熱収縮率線図と略同じ線上に位置する。

【0015】特に約600℃のポイントでアルミナの熱収縮率との差が最大となる理由は次のようである。即

ち、固体電解質板は、一般的に酸素イオン導電性及び耐熱衝撃性を考慮してジルコニアに3乃至8モル%のイットリアを固溶させて焼結した部分安定化ジルコニア焼結体が用いられている。そして、該部分安定化ジルコニア焼結体は、図5に示す如く、焼成段階の約1300℃以上の温度範囲内では正方晶相（T相：テトラゴナル）と立方晶相（C相：キュービック）との混合相であるが、焼成後の冷却過程においてT相から単斜晶相（M相：モノクリニック）へ相転移が生じ、その結果、図4の如く冷却過程の熱収縮率線図がその相転移温度付近で屈曲するのである。なお、図4は部分安定化ジルコニア焼結体は6モル%のイットリアを固溶させた場合の例を示している。

【0016】このようにアルミナ及び部分安定化ジルコニアの冷却過程での熱収縮率差に基づき、図6Bに示したようにアルミナからなるダクト板と部分安定化ジルコニアからなる固体電解質板の両端部に応力が集中し、ダクト板側に引っ張り応力が発生して該ダクト板の強度が十分でない場合に割れが生じるのである。次に、請求項3において、イットリアの固溶濃度を約5モル%乃至約7モル%に設定しているが、約5モル%未満の場合及び約7モル%を越えた場合は、未焼成ダクト手段との熱収縮率差が0.2%を逸脱し、アルミナよりなるダクト手段の最大強度550MPaのものでも該ダクト手段に割れが発生する。

【0017】請求項4において、未焼成固体電解質は、内重量%で許容範囲として10重量%までのアルミナを含有している。これは、固体電解質に対するダクト手段からの圧縮応力に対抗するべく該固体電解質の強度向上に寄与する。アルミナの含有量が増えるに従って固体電解質の酸素イオン導電性が阻害されるため、望ましくは5重量%までがよい。勿論、固体電解質の強度が高くダクト手段からの圧縮応力に十分対抗できれば、アルミナを添加する必要はない。

【0018】請求項5において、未焼成固体電解質シートは50 μ m未満では成膜上の下限であり、品質ならびに取扱上の問題がある。一方、400 μ mを越えると、ダクト手段に割れを生じる。又、未焼成ダクト手段が未焼成固体電解質シートの4倍未満の厚みであると、固体電解質シートとの熱収縮率差を所定範囲に設定しても該ダクト手段に割れが発生する可能性があり、従ってダクトの割れをより一層回避するには4倍以上の厚みが望ましい。図7はこの関係を示したものであり、縦軸に未焼成固体電解質シートの厚みを示し、横軸に未焼成ダクト手段の厚みを示している。なお、該ダクト手段の背面にヒータ基体を配置した場合におけるヒータ熱の伝達、即ちダクト手段から固体電解質シートへのヒータ熱の伝達が緩慢となるため、未焼成ダクト手段の厚みの上限は、8倍未満とすること望ましい。

【0019】請求項6において、未焼成ダクト手段はア

ルミナに12重量%までのジルコニア単体又はイットリア添加の部分安定化ジルコニアを含有しているが、これはダクト手段の強度改善に効果を有する。これら添加物はアルミナとは固溶せず、アルミナの焼結時に該アルミナ粒子の成長を抑制して粒子径の小さい緻密質のアルミナ焼結体を生成し、無添加に比べて強度の高いアルミナ焼結体が得られる。

【0020】一方、添加量が増大すると、図10に示す如く、強度は向上する反面、アルミナの焼結が困難となつて比重低下を来し強度が下がってしまう。なお、図10においては、縦軸がダクト手段を構成するアルミナ焼結体の強度を、横軸がジルコニア添加量を各々示す。又、添加量が12重量%を越えると、図9に示す如く、縦軸に体積比抵抗を、横軸にジルコニア添加量を、各々プロットして検証すると、アルミナ焼結体の体積比抵抗が小さくなる。体積比抵抗が小さくなると、該アルミナ焼結体からなるダクト手段の背面にヒータ部を配置した場合においてそのヒータ部に印加される電圧に基づく電流がダクト手段を介して固体電解質側に洩れ、該洩れ電流による電圧が固体電解質側のセンサ信号に重畳する問題を生じる。又、該洩れ電流によるマイグレーションがアルミナ焼結体の内ヒータ部近傍にて発生し、黒化して組織の劣化を来し割れに到る。

【0021】なお、図9及び図10から明らかな如く、ジルコニアを添加しなくてもよい。請求項7において、未焼成固体電解質の平均粒径が2.0 μ mを越えると固体電解質の焼結が不十分となり、強度的に難点を有する。なお、望ましい平均粒径としての下限値は0.1 μ mである。0.1 μ m未満であると、粉体操作ができなくなり、製造上困難が伴い固体電解質を作成できなくなる。

【0022】一方、未焼成ダクト手段の平均粒径が1.6 μ mを越えるとダクト手段の焼結が不十分となり、強度的に難点を有する（図11参照）。なお、望ましい平均粒径としての下限値は0.05 μ mである。0.05 μ m未満であると、粉体操作ができなくなり、製造上困難が伴いダクト手段を作成できなくなる。請求項8において、焼成温度が1300℃未満では固体電解質及びダクト手段の焼結性が悪く、一方1600℃を越えると過焼成により固体電解質とダクト手段との接合部近傍の異常粒成長を伴い接合強度劣化を来す問題がある。又、1600℃を越えると、固体電解質に形成した基準電極及び測定電極の金属粒子の凝縮が著しくなり、センサ特性が損なわれる。

【0023】

【作用及び発明の効果】請求項1及び2によれば、焼成済固体電解質と焼成済ダクト手段との焼成後の冷却過程における両者の熱収縮率差による該ダクト手段の割れを回避することが可能となり、固体電解質とダクト手段との接合性を大幅に改善でき、実用上の効果は大きい。

【0024】請求項3によれば、固体電解質とダクト手段との熱収縮率差を所定範囲内に設定することができる。請求項4によれば、固体電解質の強度を向上できる。請求項5及び6によれば、ダクト手段の割れを一層回避することができる。請求項7によれば、未焼成固体電解質及び未焼成ダクト手段を確実に焼結することができる。

【0025】請求項8によれば、未焼成固体電解質及び未焼成ダクト手段を確実に焼結することができるとともに、両者の接合強度劣化を回避することができる。

【0026】

【実施例】以下、本発明を具体的実施例により詳細に説明する。

【実施例1】本発明の実施例にかかる酸素センサの製造方法につき、図1乃至図3を用いて説明する。まず、本例において得られる酸素センサは、図1乃至図3に示す如く、表面に測定電極12を、裏面に基準電極15を有する固体電解質板11と、該固体電解質板11の裏面側に順次積層、配置したダクト手段としての通気路形成板16と、絶縁層21と、発熱体25を有するヒータ基体22とからなる。これら各構成要素は積層関係にて一体的に焼成され、互いに結合している。

【0027】上記固体電解質板11及び通気路形成板16はセンサ部10を構成し、一方絶縁層21及びヒータ基体22はヒータ部を構成している。上記固体電解質板11に設けた測定電極12及び基準電極15には、各々リード18、19が設けられ、その端部は端子181、191を形成している。上記測定電極12、基準電極15、リード18、19は、白金ペースト等の金属ペーストをスクリーン印刷等により形成したものである。

【0028】通気路形成板16は凹状断面を有し、外気と連通させるための通気路17を有する。そして、該通気路17に、上記固体電解質板11の基準電極15が露呈し、通気路17により外気、即ち基準ガスとしての大気に晒されるように構成されている。絶縁層21は板状体または厚膜である。ヒータ基体22の上面に設けた発熱体25には、リード26、27が連結されている。リード26、27の端部は端子261、271を形成している。発熱体25、リード26、27は白金ペースト等の金属ペーストをスクリーン印刷等により形成したものである。

【0029】次に、上記酸素センサを製造するに当たっては、上記固体電解質板の前駆体である未焼成ジルコニア生シート、通気路形成板の前駆体である未焼成アルミナ生シート、絶縁層の前駆体である未焼成用アルミナ生シート、及びヒータ基体の前駆体である未焼成アルミナ生シートを積層し、加熱焼成する。これにより、上記酸素センサが得られる。

【0030】〔実施例2〕本例は実施例1に示した酸素センサの具体的な製造方法について示す。まず、固体電

解質板11用のジルコニア生シートの作製につき示す。即ち、6モル%のY₂O₃と94モル%のZrO₂とよりなる平均粒径0.5μmのY₂O₃部分安定化ジルコニア100部(重量部、以下同じ)、α-アルミナ(A12O₃)1部、ポリビニルブチラール(PVB)5部、ディブチルフタレート(DBP)10部、エタノール10部、及びトルエン10部よりなるセラミック混合物を調整した。

【0031】次に、上記混合物をボールミル中で混合し、そのスラリーをドクターブレード法にて乾燥厚みが0.2mmとなるように形成した。次に、乾燥し、乾燥体を得た。更に、このものを5×70mmの長方形に切断し、測定電極の信号を基準電極の信号取り出し部近傍に引き出すために必要な部分スルーホールを穿設した。次に、白金(Pt)をペーストを用いた測定電極12、基準電極15、これらのリード18、19をスクリーン印刷により形成し、ジルコニア生シートとした。上記白金ペースト中には、上記固体電解質板用のスラリーと同一材料が10部添加されている。

【0032】次に通気路形成板16用のアルミナ生シートの作製について示す。即ち、平均粒径0.3μmのα-アルミナ98部、6モルY₂O₃部分安定化ジルコニア3部、PVB10部、DBP10部、エタノール30部、トルエン30部よりなるセラミック混合物を調整した。次に、上記混合物をボールミル中で混合し、ドクターブレード法にて乾燥厚みが1.0mm(上記ジルコニア生シートの5倍の厚み)となるように形成し、乾燥し、通気路形成板16用のアルミナ生シートを得た。更に、このものを5mm×70mmの長方形に切断し、かつ2mm×67mmの長方形の通気路を設けた。

【0033】又、絶縁層21用のアルミナ生シートも上記通気路形成板16用のアルミナ生シートと同じ材料にて上記同じ方法にて板状に作製し、5mm×70mmに切断した。なお、該生シートの厚みは1.0mmである。次に、ヒータ基体22用アルミナ生シートを上記通気路形成板16用のアルミナ生シートと同じ材料にて上記同じ方法にて板状に作製し、5mm×70mmに切断した。なお、該生シートの厚みは1.0mmである。該生シートの端部にスルーホールを穿設した。次に、白金ペーストを用いて発熱体25、リード26、27をスクリーン印刷により形成した。なお、該白金ペーストには、ヒータ基体22のアルミナ生シート用のスラリーと同一材料を10部添加した。

【0034】上記のようにして得た各シート(グリーンシート:未焼成)を実施例1に示した図1のように積層し、圧着し、積層体を得た。次に、該積層体を昇温速度150℃/Hrで1300℃乃至1600℃にて2時間、焼成し、その後、150℃/Hrの冷却速度で室温まで冷却し、酸素センサを得た。

【0035】上記酸素センサは、固体電解質板11と通

気路形成板16との接合部には割れの発生が認められなかった。実施例3本例においては、固体電解質板11用のジルコニア生シートと通気路形成板16用のアルミナ生シートとの焼成後の冷却過程の熱収縮率を見た。

【0036】即ち、ジルコニア生シート及びアルミナ生シートの各組成は上記実施例2と同じである。なお、ジルコニア生シートの寸法は20mm×5mmの長方形で厚み1mm、アルミナ生シートの寸法は20mm×5mmの長方形

$$\begin{aligned} \text{熱収縮率} &= (L_{\text{Fired}}) - (L_{\text{Cooled}}) / (L_{\text{Fired}}) \times 100 \\ &= (1 - (L_{\text{Cooled}}) / (L_{\text{Fired}})) \times 100 \end{aligned}$$

L Fired : 焼成温度での各シート長さ、L Cooled : 各温度での冷却過程での各シート長さを示す。

【0038】図4から理解される如く、アルミナ生シートは約1500℃で焼成して焼成済アルミナシートとなした後、約1500℃から冷却するに従って略直線的な熱収縮率の線図を描く。一方、ジルコニア生シートは約1500℃で焼成して焼成済ジルコニアシートとなした後、約1500℃から冷却するに従って約600℃付近まで上記アルミナシートの熱収縮率線図に対し徐々にマイナス側に移行する。そして、約600℃以下の温度では上記アルミナシートの熱収縮率線図に略重畳する。

【0039】なお、焼成済ジルコニアシートが約600℃付近で熱収縮率が最大となり、約600℃から温度が下降するとアルミナシートの熱収縮率線図に重畳する理由は、図5にて前述したとおりであり、説明を割愛する。このように、焼成後の冷却過程における熱収縮率に差を発生するため、かかる熱収縮率差を無くす又は許容範囲内に設定すれば、上記アルミナシート、即ち通気路形成板に対する引っ張り応力を低減できて該板の割れの発生を回避又は発生率を低減することが可能となる。

【0040】〔実施例4〕本例においては、上記実施例3の結果に鑑み、冷却過程における熱収縮率差と通気路形成板の割れ発生率との関係を調べた。実験に供した試験品は実施例2に記載したヒータ基体用アルミナ生シート及び絶縁層用アルミナ生シートを廃止した点が実施例2と異なるのみで、ジルコニア生シート実施例2と同一の材料、同一の寸法としてある。

【0041】通気路形成板用アルミナ生シートについては、実施例2と同一材料、同一寸法のものを試験品A（550MPaの強度を有する）、厚みのみ2、0mmとして実施例2と同一材料、同一寸法（長方形寸法）のものを試験品B（300MPaの強度を有する）とした。該ジルコニア生シートとアルミナ生シートとを積層して実施例2と同一の条件下で焼成し、冷却した。

【0042】結果を図6Aに示す。図6Aから理解される如く、試験品Aでは熱収縮率差が約0.15%付近から割れ発生率が上昇し始め、0.2%を境に急激に割れ発生率が上昇する。一方、試験品Bでは、0.2%を境にして急激に割れ発生率が上昇する。

〔実施例5〕本例においては、ジルコニア生シートとア

ルミナ生シート（通気路形成板用）の各厚みを種々変化させて積層体を作製し、加熱、焼成し酸素センサを得た。そして、該センサにおける固体電解質板と通気路形成板との界面における該形成板の割れ発生状態をテストした。

【0037】

【数1】

【0043】なお、ジルコニア生シート、アルミナ生シート、絶縁層用アルミナ生シート、ヒータ基体用アルミナ生シートの材質、寸法は実施例2と同一である。テスト結果を図7に示す。なお、割れ発生は染色試験及び気密洩れについて検査し、割れなしを「○」、割れありを「×」として判定し、これを図7に示した。

【0044】図7から理解される如く、アルミナ生シートの厚みがジルコニア生シートの厚みの4倍以上の場合には、割れの発生がなく（○印参照）、逆に4倍未満の場合には割れが発生している（×印参照）がことが分かる。これは、焼成、冷却過程においては固体電解質板を構成するジルコニアシートの方が通気路形成板を構成するアルミナシートより熱収縮率が大きく（前述の図4参照）、又アルミナの強度は公知の如く1000℃以上では著しく強度低下を来す。従って、1000℃以上の領域では発生応力は小さいものの引っ張り応力が該アルミナシートに作用するため、バルクとしての強度が必要であり、それが4倍以上という結果につながったものと推定できる。

【0045】なお、同図から理解される如く、ジルコニア生シートが400μmを越えると、割れが発生することが分かる。これは、ジルコニア生シートが400μmを越えると、焼成済ジルコニアシートと焼成済アルミナシートとの接合面の両端に焼成後の冷却過程における熱収縮率差に基づく応力が集中し該アルミナシートの破壊強度550MPaを上回り、該ジルコニアシートに割れが発生するものと考えられる。

【0046】〔実施例6〕本例は固体電解質板においてジルコニアに対するイットリアの添加量を種々変化させたジルコニア生シートを作製し、その他は実施例2と同一条件にして酸素センサを製造した。そして、酸素センサにおける固体電解質板と通気路形成板との界面における該通気路形成板の割れ発生を実施例5と同様の方法にて判定した。その結果を表に示す。

【0047】

【表 1】

Y, O ₂ 添加量 (モル%)	判 定
3	×
4	×
5	○
6	○
7	○
8	×
9	×
10	×

表から理解される如く、ジルコニア生シートを作製するに当たってジルコニアにイットリアを添加する際には、ジルコニアに対してイットリアは5乃至7モル%の範囲で添加する必要がある。

【0048】〔実施例7〕本例は実施例6の酸素センサにおいて、イットリアの添加量に対する、焼成済ジルコニアシートと焼成済アルミナシートとの焼成後の冷却過程における熱収縮率差を前述の無荷重式示差熱膨脹計により求めた。結果を図8に示す。図8から理解される如く、イットリア6モル%を境にしてイットリアのモル数が小さい領域及び大きい領域は熱収縮率差が急激に増加している。そして、同図から熱収縮率差が0.2%以内であるイットリアのモル数は実施例6と同じくジルコニアに対して約5モル%乃至約7モル%（残部約9.5モル%乃至約9.3モル%）であることが分かる。

【0049】〔実施例8〕本例はアルミナ生シート（通気路形成板用）の作製時にアルミナに対し添加するジルコニア量を種々変化させて焼成し、該通気路形成板の体積比抵抗及び強度を測定した。即ち、実施例2と同様にしてアルミナ生シートを作製し、この際ジルコニア添加量を種々に変化させ、実施例2と同様に加熱、焼成した。なお、本例においては、該アルミナ生シートの粒径は0.2 μ mとし、又焼成温度は1500℃とした。

【0050】得られた通気路形成板について、該板中に占めるジルコニアの添加量（内重量%）と1000℃における体積比抵抗との関係を図9に示す。又、該通気路形成板中に占めるジルコニアの添加量（内重量%）と該板の強度との関係を図10に示す。図9から理解される如く、ジルコニアの量が12%を越えると、体積比抵抗

（日本工業規格：JIS C2141による測定）が1M Ω cmを下回ることが分かる。このように、1M Ω cmを満足しないと、前述したように、該通気路形成板の背後の発熱体25に印加される電圧による電流が通気路形成板を介して固体電解質板1に洩れてしまい、正確なセンサ信号が得られなくなる。なお、通気路形成板に接合される絶縁層21及びヒータ基体22に用いるアルミナシートは通気路形成板のアルミナシートと同一材料であるため、焼結密度も同一であり、絶縁性も同一であることは明らかである。

【0051】一方、図10から理解される如く、ジルコニアの添加量によって通気路形成板の強度は向上するが、12%を越えるとジルコニアを添加しない場合と略同じの強度になる。

〔実施例9〕本例はアルミナ生シート（通気路形成板用）の作製時に、アルミナ自体の粒径を種々に変化させ、実施例2と同様に加熱、焼成して焼成温度を変化させた場合における通気路形成板の強度を測定した。

【0052】結果を図11に示す。同図から理解される如く、アルミナの粒径が大きくなるに従って同一焼成温度下において通気路形成板の強度が低下している。通気路形成板の最低限度の強度300MPaを満足するにはアルミナの粒径は1.0 μ mまでであることが分かる。又、広範囲での焼成条件下で、強度300MPa以上を満足するアルミナの粒径は0.2 μ mである。

【0053】なお、本発明は上記の各実施例に限らず、以下のような他の有利な点を組み合わせることができる。即ち、絶縁層21及びヒータ基体22からなるヒータ部のアルミナ生シートの厚みは50 μ m乃至2000 μ mが望ましい。これは、通気路形成板16をアルミナのみで構成した場合、これらヒータ部21、22は通気路形成板16の一部として考えることができる。そして、固体電解質板11との前述の熱収縮率差でこれらヒータ部21、22及び通気路形成板16が割れないようにするためには、これらの生シートでの総合厚みはジルコニア生シートの4倍以上が必要であるので、200 μ m以上必要となる。ここで、ヒータ部21、22の下限厚みは製造上の限界から50 μ mであるため、通気路形成板のアルミナ生シート厚みの下限は150 μ mとなる。

【0054】該アルミナ生シートの厚みの上限はヒータ部21、22からのヒータ熱を固体電解質板11に速やかに伝達する必要性から2000 μ mが好ましい。しかし、速熱性やヒータの電力等に制約がない場合には、この上限の厚みは解除される。この考え方は、ヒータ部のアルミナ生シートの上限にも適用される。通気路形成板11を射出成形法により形成してもよい。即ち、例えば平均粒径0.3 μ mの α -アルミナ98部、6モル%イットリア部分安定化ジルコニア3部、バインダーとしてエチレン酢酸ビニル30部、アクリル系樹脂30部、ス

チレンブタジエン重合体60部、及び潤滑剤としてパラフィンワックス100部を混合し、加熱混練する。この加熱混練後、射出成形機にて外形5mm×70mm、通気路2mm×67mmとなるように成形する。

【0055】上記実施例では、ヒータ部21、22としてヒータ基体用アルミナ生シート上にヒータパターン

(発熱体及びリード)を形成した後、該ヒータパターンの上に絶縁層用アルミナ生シートを積層して焼成した構成としたが、該ヒータ基体用アルミナ生シートのヒータパターンの上に、該生シートと同材質のアルミナペーストを5 μ m乃至100 μ mの厚みでスクリーン印刷にて形成し、焼成してなる厚膜体構成としてもよい。

【0056】センサを構成する各シートの積層体の形成に際しては圧着法を採用したが、セラミック粉末と有機バインダーを含み、かつ常温で感圧接着性を有するペースト或いは接着シートを用いて各シート間を接着してもよい。

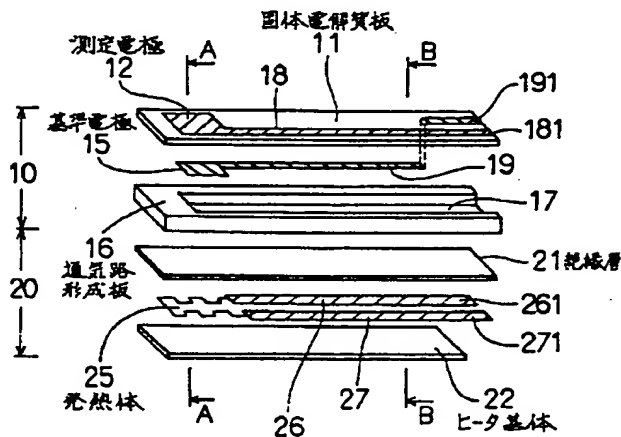
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1にかかる酸素センサの展開斜視図である。

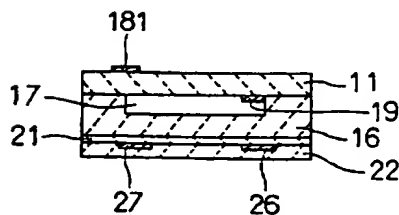
【図2】図1のA-A線矢視断面図である。

【図3】図1のB-B線矢視断面図である。

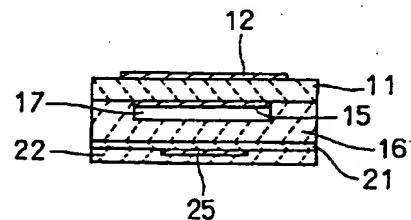
【図1】



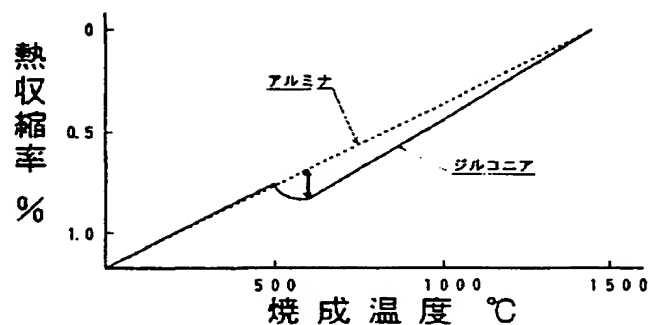
【図3】



【図2】



【図4】



【図4】実施例3における、冷却過程での熱収縮率の関係を示す特性図である。

【図5】実施例3における、イットリア部分安定化ジルコニアの状態図である。

【図6】(A)実施例4における、熱収縮率に対する割れ発生率の関係を示す特性図である。

(B)図6Aにおける割れ発生状態を説明する説明図である。

【図7】実施例5における、アルミナ生シートとジルコニア生シートとの各厚みに対する割れ発生状態を示す特性図である。

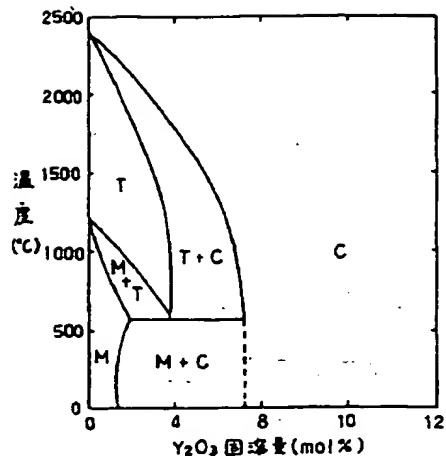
【図8】実施例7における、ジルコニア生シート中のイットリアのモル数と熱収縮率差との関係を示す特性図である。

【図9】実施例8における、アルミナ生シート中のジルコニア添加量と体積比抵抗との関係を示す特性図である。

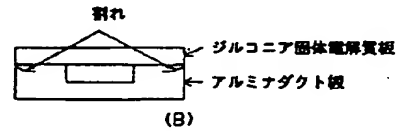
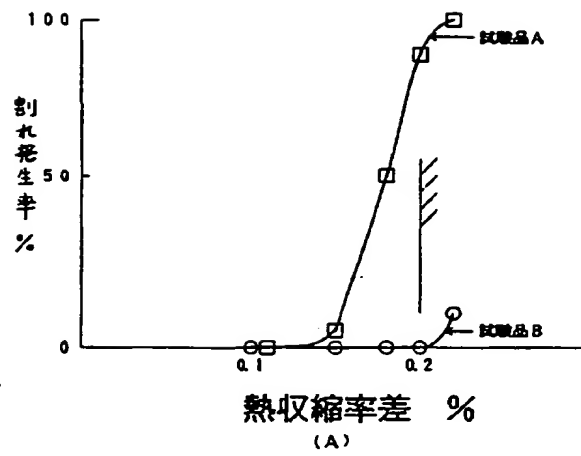
【図10】実施例8における、アルミナ生シート中のジルコニア添加量と強度との関係を示す特性図である。

【図11】実施例9における、アルミナ生シートの粒径における焼成温度と強度との関係を示す特性図である。

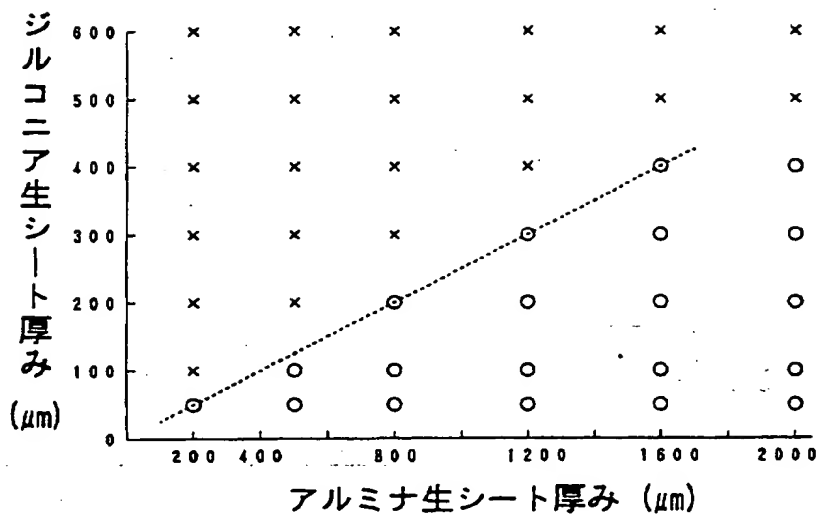
【図5】



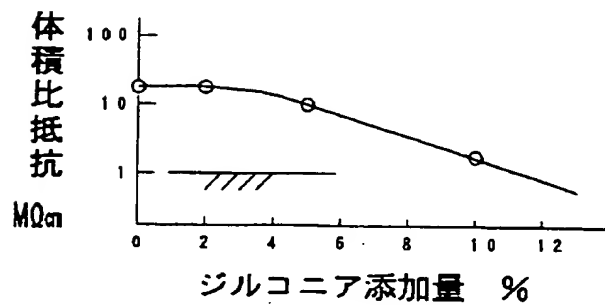
【図6】



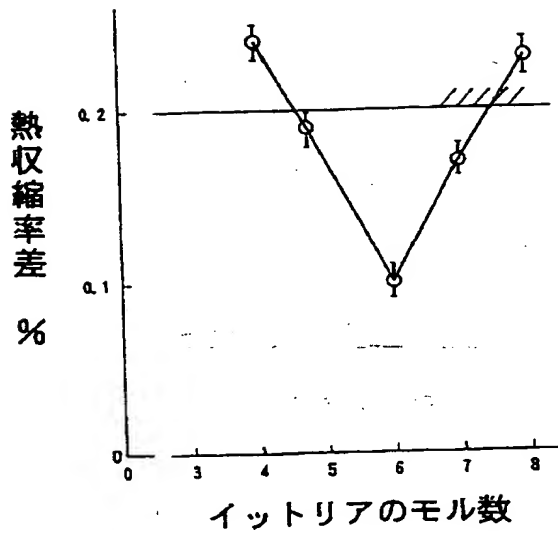
【図7】



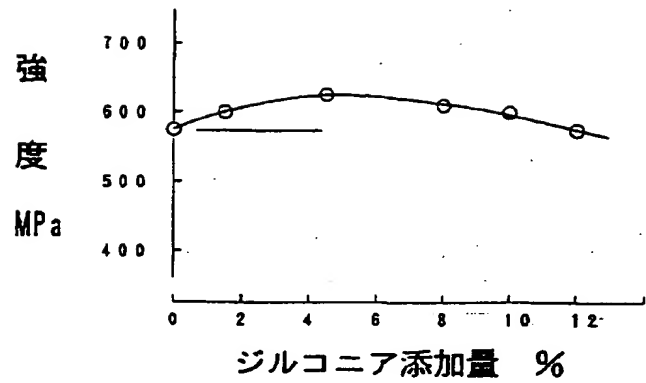
【図9】



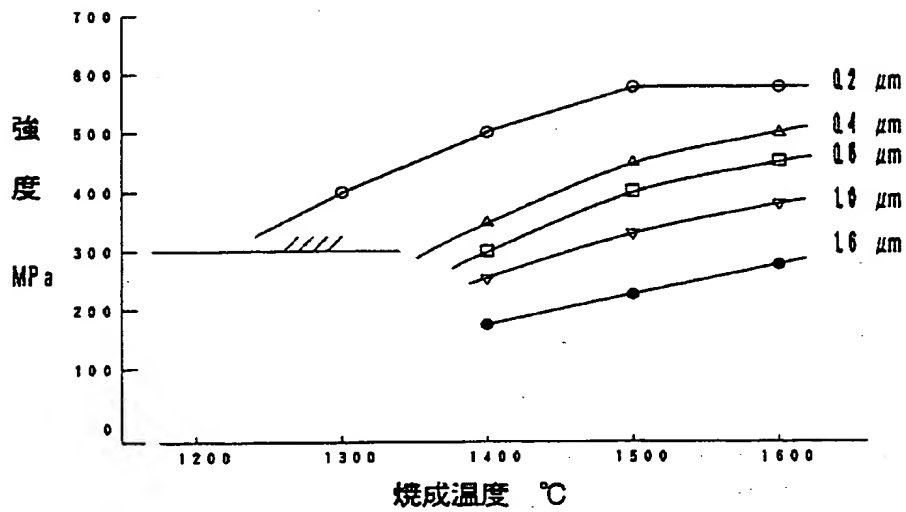
【図8】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 佐野 博美
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内

(72)発明者 鈴木 雅寿
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内